

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-326342

(43)Date of publication of application : 18.11.2003

(51)Int.Cl.

B22D 11/108

B22D 11/11

B22D 27/18

(21)Application number : 2002-139800

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 15.05.2002

(72)Inventor : HANAO MASAFUMI
TSUKAGUCHI YUICHI
KAWAMOTO MASAYUKI
HAYASHI HIROSHI

(54) MOLD POWDER FOR CONTINUOUS CASTING OF STEEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide mold powder with which a slab having satisfactory surface quality free from longitudinal cracking and depletion can be produced.

SOLUTION: (1) In the mold powder, akermanite ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) is precipitated before solidification. (2) The mold powder contains, as fundamental components, CaO , SiO_2 , MgO , alkali metal oxides and F; wherein the total content of the $\text{T}\cdot\text{CaO}$ and SiO_2 is 50 to 90%, the content of the MgO is 9 to 25%, the total content of the alkali metal oxides is 0.5 to 15%, and the content of the F is $\leq 5\%$, and further contains one or more kinds selected from C, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MnO and B_2O_3 by 0 to 10% in total, and akermanite is precipitated into a solidified slag film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3656615

[Date of registration] 18.03.2005

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIFI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Mold powder for continuous casting of the steel characterized by an AKERUMA night depositing as a main crystal all over the solidification structure in case it solidifies after fusing.

[Claim 2] T, the ratio of CaO content (mass %) and SiO₂ content (mass %) -- the mold powder for continuous casting of the steel according to claim 1 characterized by T.CaO/SiO₂ being 0.6-1.4.

[Claim 3] It is the mold powder for continuous casting of the steel which makes a fundamental component CaO, SiO₂, MgO, an alkali-metal oxide, and F. By mass % T. MgO content 50 to 90% 9 - 25%, [the sum total content of CaO and SiO₂] The sum total content of an alkali-metal oxide is 0.5 - 15%, and F content is 5% or less. Furthermore, one sort in C, aluminum 2O₃, TiO₂, ZrO₂ and MnO, and B-2 O₃ or two sorts or more are contained 0 to 10% in total. Mold powder for continuous casting of the steel characterized by an AKERUMA night depositing as a main crystal in the solidified slag film in case it solidifies after being added by the molten steel front face in mold and fusing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIFI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the mold powder for continuous casting of the steel which can manufacture cast pieces, such as good slab or a billet which was excellent in surface quality without a vertical crack or depression.

[0002]

[Description of the Prior Art] The main functions of the mold powder used conventionally suited antioxidizing of the molten steel by intercepting incubation on the front face of molten steel in the mold at the time of continuous casting, and contact to atmospheric air, absorption of the inclusion which exists in molten steel and surfaces on a molten steel front face, and the lubricative reservation between coagulation husks and a mold wall.

[0003] Then, the problem that carbonaceous content breaks out [a vertical crack] on a cast piece front face especially in the medium carbon steel of the range of 0.08 - 0.18 mass % actualizes with improvement in the speed of continuous casting, and the prevention came to be desired. It is effective in prevention of the vertical crack on the front face of a cast piece to make homogeneity generate the initial coagulation husks generated in mold by carrying out gradual cooling of the cast piece front face in early stages of coagulation, and to attain equalization of the cooling rate of coagulation husks, and mold powder came to be asked for this function.

[0004] Mold powder serves as molten slag by heat-receiving from molten steel in mold.

Although this molten slag flows into the gap of mold and coagulation husks and forms a slag film, the aforementioned gradual cooling of it becomes possible by increasing the thermal resistance of this slag film.

[0005] Thermal resistance can be increased by depositing a crystal in a slag film. The principal components of the mold powder used conventionally are CaO, SiO₂, F, Na₂O, etc., and the crystal expressed with the formula of 3CaO and 2SiO₂, and CaF₂ which calls the crystal which deposits from the molten slag KASUPI DIN (cuspidine) is a subject.

[0006] Shinagawa Technical Report Vol.36(1993) p.99-108 **** — it is indicated by by raising the basicity of a slag film from 0.9 to 1.25 that the deposit of this KASUPI DIN is promoted.

[0007] Moreover, JP,8-141713,A is made to reduce the MgO content which is an impurity element below to 1.5 mass %, after setting basicity to 1.2-1.6, and mold powder with the large degree of crystallinity which carried out specified quantity addition of the physical-properties regulators (NaF, fluorite, soda ash, etc.) etc. is indicated.

[0008] Furthermore, to JP,11-320058,A, the slag presentation which balances the crystal expressed with formulas, such as KASUPI DIN or (6-x) CaO, 2SiO₂ and xCaF₂ (the number of the arbitration of x:0-6), and 4CaO and 2SiO₂, CaF₂, in the mold powder of the ternary system which makes CaO-SiO₂-CaF₂ a fundamental component is found out, and the new technique of designing the presentation of mold powder to the presentation within the limits is indicated.

[0009] Moreover, in JP,10-216907,A, the mold powder which deposits 3CaO, 2SiO₂, CaF₂ and Na₂O other than KASUPI DIN, or 3CaO, 2SiO₂, CaF₂ and Li₂O is indicated as a crystal which the thermal resistance of a slag film is increased and makes gradual cooling possible.

[0010] In the technique mentioned above, F is an indispensable component as a constituent of a crystal, and making it contain more than 10 mass % is needed for the pan more than 6 mass % extent in mold powder

[0011] However, when the content of F is high, the erosion of the submerged nozzle under casting, the plating side of mold, or the corrosion of a roll poses a problem. If the content of

F is reduced to extent from which these erosions or corrosion do not pose a problem, it will become difficult to deposit the crystal whose effectiveness of gradual cooling in the early stages of coagulation is extent obtained enough.

[0012] Moreover, although the viscosity of molten slag may be raised as a means to control the contamination to the molten steel of the mold powder in mold, mold powder is 1.2 or more basicity, and when F of the above-mentioned content is contained, it is difficult [the viscosity of molten slag] to tend to fall, for example, to maintain the viscosity more than 0.2 Pa-s (2P) at 1300 degrees C. On the contrary, if the basicity or F content of molten slag is reduced in order to raise viscosity, it will become difficult to fully promote a deposit of a crystal.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes homogeneity generate coagulation husks by carrying out gradual cooling, adjusting the viscosity of molten slag proper without being made in order to solve the trouble in the Prior art mentioned above, and raising the basicity and F content of mold powder, and aims at offering the mold powder for continuous casting of the steel which can manufacture the good cast piece which was excellent in surface quality without a vertical crack or depression.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Examination was repeated in order to find out the crystal which has the presentation which does not contain F as a crystal deposited in order for this invention persons to increase the thermal resistance of a slag film in order to solve the above-mentioned technical problem, and to make possible gradual cooling on the front face of a cast piece in early stages of coagulation. Consequently, the knowledge of being effective as what the crystal which has the presentation of 2 CaO-MgO and 2SiO₂ called an AKERUMA night (akermanite) replaces with KASUPI DIN was carried out.

[0015] This invention was made based on this knowledge, and that summary is in following (1) and the mold powder for continuous casting of steel given in (2).

[0016] (1) Mold powder for continuous casting of the steel with which an AKERUMA night deposits as a main crystal all over the solidification structure in case it solidifies after fusing.

[0017] this mold powder -- setting -- the ratio of T.CaO content (mass %) and SiO₂ content (mass %) -- if T.CaO/SiO₂ is 0.6-1.4, since an AKERUMA night deposits effectively as a main crystal all over solidification structure, it is desirable.

[0018] It is the mold powder for continuous casting of the steel which makes a fundamental component CaO, SiO₂, MgO, an alkali-metal oxide, and F. (2) By mass % T. MgO content 50 to 90% 9 - 25%, [the sum total content of CaO and SiO₂] The sum total content of an alkali-metal oxide is 0.5 - 15%, and F content is 5% or less. Furthermore, one sort in C, aluminum 2O₃, TiO₂, ZrO₂ and MnO, and B-2 O₃ or two sorts or more are contained 0 to 10% in total. Mold powder for continuous casting of the steel with which an AKERUMA night deposits as a main crystal in the solidified slag film in case it solidifies after being added by the molten steel front face in mold and fusing.

[0019] Here, when the melting coagulation sample "which deposits as a main crystal" is ground and an X-ray diffraction trial is presented, it means being detected as biggest peak of diffraction reinforcement.

[0020] Moreover, "T. CaO content" is the value which converted total calcium content in mold powder (mass %) into CaO content (mass %).

[0021]

[Embodiment of the Invention] The mold powder for continuous casting of the steel of this invention is explained concretely below. In addition, "mass %" is meant hereafter "%" showing the chemical composition of "%" about mold powder or the component content of the molten slag, or a cast piece (slab, billet).

[0022] In case the mold powder (mold powder given in the above (1)) of this invention is solidified after fusing it, it is mold powder with which an AKERUMA night ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ and 2SiO_2) deposits as a main crystal all over the solidification structure. That is, it is the mold powder characterized by not asking the chemical composition of mold powder but an AKERUMA night depositing in the case of coagulation.

[0023] If this mold powder is used, since an AKERUMA night will deposit in mold and the slag film formed in the gap of coagulation husks and the thermal resistance of a slag film will be increased, it is possible to carry out gradual cooling of the cast piece front face in early stages of coagulation. Consequently, homogeneity can be made to be able to generate initial coagulation husks, the cooling rate of coagulation husks can be equalized, and generating of a vertical crack etc. can be prevented. The reason with an AKERUMA night suitable as a crystal which should be deposited is that it describes below.

[0024] The melting point of an AKERUMA night is about 1450 degrees C, is lower than the liquidus-line temperature of the molten steel cast, and is in a temperature requirement higher than the congealing point of the molten slag of mold powder. Therefore, even if an AKERUMA night deposits, it is possible to make a slag exist in the state of melting in a slag film, and the lubricity between the coagulation husks which are the fundamental functions of mold powder, and a mold wall can be maintained. In addition, the melting point of KASUPI DIN deposited in the conventional mold powder is about 1410 degrees C, and an AKERUMA night shows the melting point of this KASUPI DIN, and the comparatively near melting point.

[0025] Since an AKERUMA night does not contain F, F content of mold powder does not participate in the deposit of an AKERUMA night directly. Therefore, as compared with the case where KASUPI DIN is deposited, it is possible to reduce F content of mold powder.

[0026] Moreover, since it is about 0.9, as for the basicity of the AKERUMA night itself, the basicity of the slag which balances an AKERUMA night, namely, is easy to deposit an AKERUMA night also shows the value of the neighborhood. Therefore, since it is not necessary to not necessarily raise the basicity of mold powder about 1.3 and more than it, consequently there is no fall of the viscosity accompanying the rise of basicity, it becomes possible to adjust the viscosity of molten slag easily in the larger range, promoting a deposit of a crystal.

[0027] In addition, both an AKERUMA night and KASUPI DIN can be identified according to an X diffraction.

[0028] the mold powder of above-mentioned this invention -- setting -- the ratio of T.CaO content (%) and SiO_2 content (%) -- when T.CaO/ SiO_2 (this ratio is called "basicity" here) is within the limits of 0.6-1.4, in case the fused mold powder (molten slag) solidifies, since an AKERUMA night deposits effectively as a main crystal all over solidification structure, it is desirable. The range of more desirable basicity is 0.8-1.2.

[0029] The mold powder of this invention of a publication to the above (2) it is the mold powder which makes a fundamental component CaO, SiO_2 , MgO, an alkali-metal oxide, and F. T. MgO content 50 to 90% 9 - 25%, [the sum total content of CaO and SiO_2] The sum total content of an alkali-metal oxide is 0.5 - 15%, and F content is 5% or less. Furthermore, one sort in C, aluminum 2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 and MnO, and B-2 O_3 or two sorts or more are contained 0 to 10% in total. In case it solidifies after being added by the molten steel front face in mold and fusing, it is the mold powder with which an AKERUMA night deposits as a main crystal in the solidified slag film.

[0030] T. Even if an AKERUMA night does not deposit as a main crystal all over solidification structure or being deposited, become less enough, if it separates from the range whose sum total content of CaO and SiO_2 is 50 - 90%.

[0031] As a raw material of CaO and SiO_2 , Portland cement, wollastonite, a blast furnace slag, etc. are mainly used, in addition a calcium carbonate, silica sand, diatomaceous earth,

etc. are blended, and it adjusts so that it may go into within the limits whose sum total content of SiO_2 is 50 - 90% as T.CaO. In addition, if basicity is within the limits of above 0.6-1.4 (desirably 0.8-1.2) as mentioned above, since an AKERUMA night deposits effectively all over solidification structure, it is much more desirable.

[0032] MgO is the constituent of an AKERUMA night (2 CaO-MgO and 2 SiO_2), and is made to contain 9 to 25% in mold powder. At less than 9%, the amount of deposits of an AKERUMA night has little the content, and when higher than 25%, since the congealing point of molten slag becomes high too much, lubricity is spoiled. A magnesia clinker, magnesium fluoride, etc. are raised as a raw material of MgO .

[0033] There are Na_2O , Li_2O , K_2O , etc., and these oxides are made to contain in mold powder as an alkali-metal oxide, in order to reduce the congealing point or viscosity of molten slag. It is because making sum total content of these alkali-metal oxide into 0.5 - 15% has the small effectiveness over the above-mentioned purpose at less than 0.5%, and the deposit of an AKERUMA night will come to be barred if it is made to contain exceeding 15%. As a raw material of Na_2O , soda ash, sodium fluoride, etc. are used, for example.

[0034] F is also blended into mold powder in order to reduce the congealing point or viscosity of molten slag. It is because the crystal of KASUPI DIN or CaF_2 grade deposits and the deposit of an AKERUMA night is barred, when it is higher than 5% to make the content into 5% or less. Various fluorides besides fluoride are used as a raw material of F.

[0035] In addition, the optimal basicity of the mold powder for promoting the deposit of an AKERUMA night with an alkali-metal oxide and the content of F changes. This is because the reaction of following ** type will occur into molten slag seemingly if the case where blended F as CaF_2 and Na_2O is used as an alkali-metal oxide is taken for an example. That is, the content of CaF_2 is relatively high as compared with Na_2O , and it is because the T.CaO content which converted total calcium content in mold powder into CaO content, and asked for it stops expressing the CaO content of parenchyma when CaF_2 remains in the reaction of ** type. In addition, also when Li_2O or K_2O is blended as an alkali-metal oxide, the same reaction occurs.

[0036]

$(\text{CaF}_2) + (\text{Na}_2\text{O}) \rightarrow (\text{CaO}) + 2 (\text{NaF})$.. in **, therefore such a case ** Compute the CaO content of the parenchyma which deducted the CaO conversion content of CaF_2 which remained after the reaction of a formula from T.CaO content. When the ratio to SiO_2 of this real CaO content2 content is equal to the basicity (about 0.9) of the AKERUMA night itself, the presentation of mold powder (that molten slag) becomes the easiest to balance an AKERUMA night.

[0037] One sort in C and aluminum 2O_3 besides the above-mentioned component, TiO_2 , ZrO_2 and MnO , and B-2 O_3 or two sorts or more are blended with the mold powder of this invention given in the above (2) if needed. C is effective as a regulator of the melting rate of mold powder, and aluminum 2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 and MnO , and B-2 O_3 act as the congealing point of molten slag, or a regulator of viscosity. However, since the amount of deposits of an AKERUMA night will decrease if there are too many loadings of these components, in blending, it makes sum total content of those components into 10% or less.

[0038] In case the mold powder of this invention given in the above (2) is solidified after containing each component mentioned above, and being added by the molten steel front face in mold and fusing it, it is mold powder with which an AKERUMA night deposits in the solidified slag film. It is as having described the AKERUMA night previously, and if this mold powder is used, generating of the vertical crack in the cast piece front face at the time of casting etc. can be prevented like the mold powder of this invention of a publication to the above (1).

[0039] As for the congealing point, in the mold powder of this invention given in (1)

mentioned above or (2), it is desirable to blend and adjust the aforementioned aluminum $2O_3$ and the regulator of TiO_2 grade so that it may enter within the limits of 1180-1270 degrees C. It is because the amount of deposits of an AKERUMA night is not enough, and the lubricity in mold comes to be spoiled when higher than 1270 degrees C when lower than 1180 degrees C. The more desirable range of the congealing point is 1210-1250 degrees C. [0040] Moreover, as for viscosity, it is desirable to consider as 0.1 - 1 Pa-s (1-10P) at 1300 degrees C. If it is going to make viscosity of mold powder (the molten slag) into less than 0.1 Pa-s, Na_2O or F must be blended so much, and, as a result, an AKERUMA night may not fully deposit, and molten slag may become involved [tend] in by molten steel in mold. On the other hand, if viscosity exceeds 1 Pa-s, the lubricity in mold will come to be spoiled. [0041]

[Example] The various mold powder which has the presentation and physical properties which are shown in Table 1 was made as an experiment. In the mold powder of the example of this invention, the AKERUMA night all deposited notably as a main crystal. The congealing point (desirable range: 1180-1270 degrees C) became within the limits of 1180-1240 degrees C.

[0042] On the other hand, the mold powder of the examples 2 and 5 of a comparison was not mold powder which a deposit of the crystal of an AKERUMA night is not accepted but can also use the congealing point for casting exceeding 1300 degrees C.

[0043] Moreover, no mold powder of the examples 1, 3, and 4 of a comparison is AKERUMA nights although the crystal deposited, and the congealing point became 1140 degrees C or less also in which mold powder.

[0044] Since the mold powder of the example 6 of a comparison had much F content as 10.0%, the AKERUMA night did not deposit too.

[0045]

[Table 1]

表 1

	化学組成 (質量%)								T.CaO/SiO ₂	凝固点 (℃)	1300℃の粘度 (Pa-s)	主たる 析出物
	SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂ +T.CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	F				
本発明例1	45.2	38.4	83.6	4.3	8.0	1.6	—	2.5	0.85	1238	0.69	a
本発明例2	38.2	40.1	78.3	3.7	13.0	1.0	—	4.0	1.05	1229	0.27	a
本発明例3	33.2	40.0	73.2	7.5	9.2	1.1	6.0	3.0	1.20	1195	0.53	a
比較例1	37.5	41.3	78.8	7.0	2.6	4.0	—	2.0	1.10	1135	0.97	*b
比較例2	32.4	21.5	53.9	3.5	30.0	2.0	—	3.0	0.66	>1300	—	*—
比較例3	47.6	38.1	85.7	4.1	2.6	1.7	—	6.0	0.80	1140	0.50	*b
比較例4	54.0	27.0	81.0	3.5	19.0	5.0	—	3.0	0.50	1087	0.80	*b
比較例5	23.9	47.7	71.6	6.4	13.0	2.5	—	3.0	2.00	>1300	—	*—
比較例6	36.7	49.3	77.0	6.0	4.0	4.0	—	10.0	1.10	1103	0.11	*b

[注] (1)「主たる析出物」の欄において、

aは77%以上、bは77%以下以外の結晶を、—は結晶の析出が認められないことを意味する。

(2) *印：本発明で規定する範囲から外れることを要す。

[0046] Next, the mold powder of the examples 1-3 of this invention and the mold powder of the examples 1, 3, and 4 of a comparison were used among the mold powder shown in Table 1, and steel of the chemical composition shown in Table 2 was targeted for the continuous casting of the round-head billet with a diameter of 310mm by part for 1.5m/in casting rate.

[0047]

[Table 2]

表 2

	化学組成 (質量%, 残部は Fe および不純物)					
	C	Si	Mn	P	S	Al
例 2 の粉体	0.07-0.11	0.25-0.35	0.45-0.60	<0.040	<0.015	0.003-0.06

[0048] Consequently, when the mold powder of the examples 1-3 of this invention was used, in which cast piece, a vertical crack or depression was not generated on a front face, but surface quality was good. On the other hand, when the mold powder of the examples 1, 3, and 4 of a comparison was used, the vertical crack all occurred.

[0049] Moreover, the mold powder of the example 2 of this invention and the example 6 of a comparison was used, and steel of the chemical composition shown in Table 3 was targetted by part for 1.3m/in casting rate for the continuous casting of the slab with a width of face [of 2000mm], and a thickness of 230mm.

[0050]

[Table 3]

表 3

	化学組成 (質量%, 残部は Fe および不純物)					
	C	Si	Mn	P	S	Al
スラブ	0.06-0.10	0.25-0.35	1.40-1.55	<0.040	<0.015	0.003-0.06

[0051] Consequently, when the mold powder of the example 2 of this invention was used, on the surface of the cast piece, it did not generate but a vertical crack and depression were good, but when the mold powder of the example 6 of a comparison was used, the vertical crack occurred.

[0052]

[Effect of the Invention] The good cast piece which was excellent in surface quality without a vertical crack or depression can be manufactured by carrying out gradual cooling, adjusting the viscosity of molten slag proper, without raising the basicity and F content of mold powder, if the mold powder for continuous casting of this invention is used.

[Translation done.]

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-326342
(P2003-326342A)

(43)公開日 平成15年11月18日 (2003.11.18)

(5)In4Cl ³ B 2 2 D 11/108	識別記号	P 1 B 2 2 D 11/108	7-73-5* (参考) C 4 E 0 0 4 F C A
11/11 27/18		11/11 27/18	

審査請求 未請求 審査請求の巻3 O.L. (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-138800(P2002-138800)

(22)出願日 平成14年5月15日 (2002.5.15)

(71)出願人 090002118
住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 花屋 方史
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内

(72)発明者 塚口 友一
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内

(74)代理人 100103481
弁理士 森 道雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鋼の連続鋳造用モールドパウダ

(57)【要約】

【課題】 酸割れやディプレッションのない表面品質の良好な鋼材を製造することができるモールドパウダを提供する。

【解決手段】 (1) 凝固する際に、アケルマナイト (2CaO・HgO・2SiO₂) が析出するモールドパウダ。

(2) CaO、SiO₂、HgO、アルカリ金属燐化物およびFを基本成分とし、質量%で、1.CaOおよびSiO₂の合計含有率が90～99%、HgO含有率が9～35%、アルカリ金属燐化物の合計含有率が0.5～15%、F含有率が5%以下であり、さらに、Al₂O₃、TiO₂、FeO₂、MnOおよびCr₂O₃のうちの1種または2種以上を合計で0～15%含み、凝固したスラッグフィラメント中にアケルマナイトが析出するモールドパウダ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】溶融した後凝固する際に、その凝固組織中にアケルマナイトが主たる結晶として析出することを特徴とする銅の連続鋳造用モールドバウダ。

【請求項2】 FeO 含有率（質量％）と SiO_2 含有率（質量％）との比 FeO/SiO_2 が0.6～1.4であることを特徴とする請求項1に記載の銅の連続鋳造用モールドバウダ。

【請求項3】 CaO 、 SiO_2 、 FeO 、アルカリ金属酸化物および F を基本成分とする銅の連続鋳造用モールドバウダであって、質量％で、 FeO および SiO_2 の合計含有率が90～95％、 MnO 含有率が9～25％、アルカリ金属酸化物の合計含有率が0.5～15％、 F 含有率が5％以下であり、さらに、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO 、 MnO および B_2O_3 のうちの1種または2種以上を合計で0～10％含有し、鋳型内の溶鋼表面に添加された溶融した後凝固する際に、その凝固したスラグフィルム中にアケルマナイトが主たる結晶として析出することを特徴とする銅の連続鋳造用モールドバウダ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、溶融液やディプレッションのない表面品質の優れた貴金属スラグあるいはビレット等の純片を製造することが可能な銅の連続鋳造用モールドバウダに関する。

【0002】

【従来の技術】従来使用されてきたモールドバウダの主な機能は、連続鋳造時における鋳型内の溶鋼表面の保護、ガスとの接触を遮断することによる溶鋼の酸化防止、溶鋼中に存在した鋼表面に浮上してくる存在物の吸収、および凝固後と鋳型内壁との間の潤滑性の確保にあった。

【0003】その後、溶融鋳造の高潔化に伴い、特に、炭素の含有率が0.08～0.18質量％の範囲の中炭素鋼において、純片表面に腐蝕が発生するという問題が顕在化し、その防止が望まれるようになった。純片表面の腐蝕の防止には、凝固初期の純片表面を緩冷することによって鋳型内において生成する初期凝固殻を均一に生成させ、凝固殻の有用速度の均一性を図ることが有効であり、この機構がモールドバウダに求められるようになった。

【0004】モールドバウダは、鋳型内において溶鋼からの受熱により溶融スラグとなる、この溶融スラグは、鋳型と凝固殻との間隙に流入してスラグフィルムを形成するが、このスラグフィルムの受熱抵抗を増大させることにより、前記の緩冷が可能となる。

【0005】従来技術は、スラグフィルム中に結晶を析出させることにより増大させることができる。従来使用されてきたモールドバウダの主成分は、 CaO 、 SiO_2 、 F 、 Na_2O 等であり、その溶融スラグから析出する結晶

は、カスピジン（caspidine）と称する $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ の式で表される結晶が主体である。

【0006】Shionawa Technical Report Vol. 36(1993)F. 99～102 には、スラグフィルムの塩基度を0.9から1.25へ上昇させることによりこのカスピジンの析出が促進されることが記載されている。

【0007】また、特開平8-141713号公報には、塩基度を1.2～1.6とした上で、不純物元素である Mn 含有率を1.5質量％以下に低減させ、物理性微細（ NaF 、螢石、ソーダ灰など）等を所定量添加した結晶化度の大きいモールドバウダが開示されている。

【0008】さらに、特開平11-49959号公報には、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ を基本成分とする三元系モールドバウダにおいて、カスピジン、または $(6-x)\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{CaF}_2$ （ x : 0～6の任意の数）、 $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ などの式で表される結晶と平衡するスラグ組成を見いだし、モールドバウダの組成をその組成範囲内に設計するという新しい手法が開示されている。

【0009】また、特開平10-21070号公報では、スラグフィルムの受熱抵抗を増大させて緩冷を可能とする結晶として、カスピジン以外の、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ あるいは $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ を析出させるモールドバウダが開示されている。

【0010】上述した技術においては、結晶の構成成分として F は必須の成分であり、モールドバウダ中にも質量％程度以上、さらには10質量％以上含有させることが必要とされている。

【0011】しかしながら、 F の含有率が高い場合には、鋳造中における浸漬ノズルの溶融、鋳型のメッキ面あるいはロールの腐食が問題となる。これらの溶融や腐食が問題とならない程度まで F の含有率を低下させること、凝固初期における緩冷の効果が十分得られる程度の結晶を析出させることが困難となる。

【0012】また、鋳型内におけるモールドバウダの溶鋼への巻き込みを抑制する手段として溶融スラグの粘度を高める場合があるが、モールドバウダ（塩基度）が1以上であって上記の含有率の F が含まれているとき、溶融スラグの粘度は低下する傾向にあり、例えば140℃で0.25 Pa・s（20ポアズ）以上の粘度を維持することは困難である。逆に、粘度を高めるために溶融スラグの塩基度あるいは F 含有率を低減させると、結晶の析出に十分に促進されることが困難となる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来の技術における問題点を解決するためになされたものであって、モールドバウダの塩基度や F 含有率を高めることなく、溶融スラグの粘度を適正に調整しながら溶鋼を析出することによって凝固殻を均一に生成させ、溶融液やディプレッションのない表面品質の優れた貴金属純片を製造することが可能な銅の連続鋳造用モールドバウダを

提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明者らは、スラグフィロムの塩基低減を増加させて凝固初期の焼片表面の腐食抑制を可能とするために所出させる結晶として、Fを含有しない組成を有する結晶を見出すべく検討を進めた。その結果、アケルマナイト (akermanite) と称される $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$ の組成を有する結晶がカスヒディンに代わるものとして有効であることを発見した。

【0015】本発明はこの知見に基づいてなされたもので、その要旨は、下記(1)および(2)に記載の鋼の連続鋳造用モールドバグにある。

【0016】(1)溶融した後に凝固する際に、その凝固過程中にアケルマナイトが生じる結晶として析出する鋼の連続鋳造用モールドバグ、

【0017】このモールドバグにおいて、T.CaO含有率(質量%)とSiO₂含有率(質量%)との比(T.CaO/SiO₂)が0.6~1.4であれば、凝固過程中にアケルマナイトが生じる結晶として効果的に析出するので望ましい。

【0018】(2)CaO、SiO₂、MgO、アルカリ金属酸化物およびFを基本成分とする鋼の連続鋳造用モールドバグであって、質量%で、T.CaOおよびSiO₂の合計含有率が70~90%、MgO含有率が9~25%、アルカリ金属酸化物の合計含有率が0.5~15%、F含有率が5%以下であり、さらに、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅およびB₂O₃のうちの1種または2種以上を合計で0~10%含有し、鋼型内の溶鋼表面に添加され溶解した後に凝固する際に、その凝固したスラグフィロム中にアケルマナイトが生じる結晶として析出する鋼の連続鋳造用モールドバグ。

【0019】ここで、「玉たる結晶として析出する」とは、溶融凝固試料を粉砕し、凝縮析出物に供した際、同析出物の最も大きなピークとして検出されることを意味する。

【0020】また、「T.CaO含有率」とは、モールドバグ中の全Ca含有率(質量%)をCaO含有率(質量%)に換算した値である。

【0021】

【発明の興趣の形態】本発明の鋼の連続鋳造用モールドバグについて、以下に具体的に説明する。なお、以下、モールドバグもしくはその溶融スラグの成分含有率についての「%」または「質量%」は「質量%」の意味とする。

【0022】本発明のモールドバグ(上記(1)に記載のモールドバグ)は、溶融した後に凝固する際に、その凝固過程中にアケルマナイト($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$)が生じる結晶として析出するモールドバグである。すなわち、モールドバグの化学組成は固相、凝固の際にアケルマナイトが析出することを特徴とするモ

ールドバグである。

【0023】このモールドバグを用いれば、鋼型と凝固浴の間に形成されるスラグフィロム中にアケルマナイトが析出し、スラグフィロムの低酸素性を増大させるので、凝固初期の焼片表面を腐食抑制することが可能である。その結果、初期凝固殻を均一に生成させ、凝固浴の冷却速度を均一化して、微細孔等の発生を防止することができる。析出させるべき結晶としてアケルマナイトが好適な理由は、以下に述べる点にある。

【0024】アケルマナイトの融点は1400℃程度であり、鋳造される溶鋼の液相線温度より低く、モールドバグの溶融スラグの凝固点よりも高い温度範囲にある。そのため、アケルマナイトが析出してもスラグフィロム中にスラグを溶融状態で存在させることが可能であり、モールドバグの基質的の微細である凝固浴と鋼型内壁間の潤滑性を維持することができる。なお、従来のモールドバグにおいて析出させるカスヒディンの融点は1410℃程度であり、アケルマナイトはこのカスヒディンの融点と比較的近い融点を示す。

【0025】アケルマナイトはFを含有しないため、モールドバグ中のF含有率にアケルマナイトの析出に直接的には関与しない。したがって、カスヒディンが析出する場合と比較して、モールドバグ中のF含有率を低減させることが可能である。

【0026】また、アケルマナイト自体の塩基度は0.9程度であるため、アケルマナイトと平衡する、すなわちアケルマナイトを析出し易いスラグの塩基度もその付近の値を示す。したがって、モールドバグの塩基度を必ずしも1.3程度あるいはそれ以上に上昇させる必要がなく、その結果、塩基度の上昇に伴う粘度の低下が避けられ、結晶の析出を促進させながら溶融スラグの粘度をよりよい範囲で容易に調整することが可能となる。

【0027】なお、アケルマナイト、カスヒディンがいずれもX線回折により同定することができる。

【0028】上記本発明のモールドバグにおいて、T.CaO含有率(%)とSiO₂含有率(%)との比(T.CaO/SiO₂) (この比を、ここでは「塩基度」という)が0.6~1.4の範囲にある場合は、溶解したモールドバグ(溶融スラグ)が凝固する際に、凝固過程中にアケルマナイトが生じる結晶として効果的に析出するので望ましい。より望ましい塩基度の範囲は0.8~1.2である。

【0029】上記(2)に記載の本発明のモールドバグは、Fを基本成分とするモールドバグであって、T.CaOおよびSiO₂の合計含有率が70~90%、MgO含有率が9~25%、アルカリ金属酸化物の合計含有率が0.5~15%、F含有率が5%以下であり、さらに、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅およびB₂O₃のうちの1種または2種以上を合計で0~10%含有し、鋼型内の溶鋼表面に添加され溶解した後に凝固する際に、その凝固したスラグ

フィルム中にアクルマナイトが生じた結晶として析出するモールドバグである。

【0030】 Ti_2CaO および SiO_2 の合計含有率が90～99%の範囲から外れると、凝固組織中にアクルマナイトが生じた結晶として析出しないか、析出しても十分ではない。

【0031】 CaO および SiO_2 の原料としては、主にホルトランドセメント、珪灰、高炉スラグ等が用いられる。その他に、炭酸カルシウム、珪砂、珪藻土などを配合して、 Ti_2CaO と SiO_2 の合計含有率が90～99%の範囲内に入るように調整する。なお、上述のように、坩堝温度が前記の範囲より1.4より望ましくは0.8～1.2の範囲内であれば、凝固組織中にアクルマナイトが効果的に析出するので一層望ましい。

【0032】 MgO はアクルマナイト($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)の構成成分であり、モールドバグ中に9～25%含有させる。その含有率が1%未満ではアクルマナイトの析出量が少なく、25%より高い場合には、溶融スラグの凝固点が過度に高くなるために潤滑性が損なわれる。 MgO の原料としては、マグネシアクリンカ、フッ化マグネシウム等が見られる。

【0033】アルカリ金属酸化物としては、 Na_2O 、 Li_2O 、 K_2O などがあり、これらの酸化物は溶融スラグの凝固点あるいは粘度を低下させる目的でモールドバグ中に含有させる。これらアルカリ金属酸化物の合計含有率は0.5～15%とするのは、0.5%未満では上記目的に対する効果が小さく、15%を超えて含有させると、アクルマナイトの析出が妨げられるようになるからである。 Na_2O の原料としては、例えば、ソーダ灰、フッ化ソーダ等が用いられる。

【0034】 F も、溶融スラグの凝固点あるいは粘度を低下させる目的でモールドバグ中に配合する。その含有率は5%以下とするのは、5%より高い場合にはカスピデンまたは CaF_2 等の結晶が析出し、アクルマナイトの析出が妨げられるからである。 F の原料としては、螢石の他、種々のフッ化物が用いられる。

【0035】なお、アルカリ金属酸化物および F の含有率によりアクルマナイトの析出を促進させるためのモールドバグの凝固の坩堝温度は変化する。これは、 F を CaF_2 として配合し、アルカリ金属酸化物として Na_2O を用いた場合を例にとると、見かけ上、溶融スラグ中において下記③式の反応が起るからである。すなわち、 CaF_2 の含有量が Na_2O に比較して相対的に高く、③式の反応において CaF_2 が反応する場合、モールドバグ中の全 Ca 含有率と Ca の含有率とを換算して求めた Ti_2CaO の含有率は実質の Ca の含有率を若干小さくなるからである。なお、アルカリ金属酸化物として Li_2O または K_2O を配合した場合も同様の反応が起る。

【0036】



したがって、このような場合は、③式の反応後に残った CaF_2 の残存含有率を Ti_2CaO 含有率から差し引いた実質の Ca の含有率を算出し、この実質 CaO 含有率の CaO 含有率に対する比がアクルマナイト自体の坩堝温度(0.9程度)と等しい場合には、モールドバグ(その溶融スラグ)の組成はアクルマナイトと最も平衡し易くなる。

【0037】上記(2)に記載の本発明のモールドバグには、上記の成分の他、 C 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO および SiO_2 のうち1種または2種以上を必要に応じて配合する。これは、モールドバグの溶融温度の調整剤として有効であり、また、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO および SiO_2 は溶融スラグの凝固点あるいは粘度の調整剤として作用する。ただし、これらの成分の配合量が多すぎるとアクルマナイトの析出量が減少するので、配合する場合には、それらの成分の合計含有率を15%以下とする。

【0038】上記(2)に記載の本発明のモールドバグは、上述した各成分を含有し、かつ、鋳型内の溶融表面に添加された溶融した後に凝固する際に、その凝固したスラグフィルム中にアクルマナイトが析出するモールドバグである。アクルマナイトについては先に述べたとおりであり、このモールドバグを用いれば、上記(1)に記載の本発明のモールドバグと同様、鋳造時の鋳片表面における凝縮膜の発生を防止することができる。

【0039】上述した(1)または(2)に記載の本発明のモールドバグにおいて、凝固点は、1180～1240℃の範囲内に入るように前記の Al_2O_3 、 TiO_2 等の調整剤を配合して調整するのが望ましい。1180より低い場合にはアクルマナイトの析出量が十分ではなく、1240より高い場合には鋳型内の潤滑性が損なわれるようになるからである。凝固点のより望ましい範囲は、1210～1250℃である。

【0040】また、粘度は1300℃で0.1～1Pa・s(1～10cP)とするのが望ましい。モールドバグ(その溶融スラグ)の粘度を0.1Pa・s未満にしようとする、と、 Na_2O あるいは F 等を多量に配合しなければならず、その結果アクルマナイトが十分に析出せず、また、鋳型内において溶融スラグが容易に巻き込まれやすくなる可能性がある。一方、粘度が1Pa・sを超えると鋳型内の潤滑性が損なわれるようになる。

【0041】

【実施例】表1に示す組成および特性を有する種々のモールドバグを調製した。本発明用のモールドバグにおいては、いずれもアクルマナイトが生じた結晶として顕著に析出した。凝固点(望ましい範囲)1180～1270℃は1180～1240℃の範囲内となった。

【0042】これに対し、比較例2および3のモールドバグは、アクルマナイトの結晶の析出が認められず、凝固点も1300℃を超えて鋳造に使用できるモールドバグ

てはなかった。

【0043】また、比較例1、3および4のモールドバウダは、いずれも結晶は析出したがアクルマナイトではなく、また、凝固点はいずれのモールドバウダにおいても1100℃以下となった。

【0044】比較例6のモールドバウダは含有率が0.0%と多いため、アクルマナイトは析出したかった。

【0045】

【表1】

表 1

	化学組成 (質量%)								T.CaO/SiO ₂	凝固点 (℃)	1300 ℃の粘度 (Pa・s)	主たる 析出物
	SiO ₂	TiO ₂	300×TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	TiO ₂	F				
本発明例1	45.2	38.4	83.6	4.3	8.0	1.6	—	2.5	0.85	1238	0.69	a
本発明例2	38.2	40.1	78.3	5.7	13.0	3.0	—	4.0	3.05	1228	0.27	a
本発明例3	33.2	49.0	73.2	7.5	9.2	1.1	6.0	3.0	1.20	1195	0.53	a
比較例1	37.5	41.2	78.8	7.0	2.0	4.0	—	2.0	1.10	1121	0.97	*b
比較例2	32.4	21.5	53.9	3.5	30.0	2.0	—	3.0	0.64	>1300	—	*—
比較例3	47.6	38.1	85.7	4.1	2.6	1.7	—	5.0	0.80	1140	0.50	*b
比較例4	54.9	27.0	81.6	3.5	10.0	5.0	—	3.0	0.50	1087	0.80	*b
比較例5	23.9	47.7	71.6	6.4	13.0	2.5	—	2.0	>1300	—	*—	*—
比較例6	36.7	40.5	77.0	6.0	4.0	4.0	—	10.0	3.10	1133	0.11	*b

(注) (1)「主たる析出物」の欄において、

a はアクルマイト、b は770℃以下の結晶を、一度融解の析出が認められないことを意味する。

(2)「*印」：本発明で想定する範囲から外れることを要す。

【0046】次に、表1に示したモールドバウダのうち、本発明例1～3のモールドバウダおよび比較例1、3および4のモールドバウダを使用して、表2に示す化学組成の鋼を対象に、直径10mmの丸ビレットを連続造

成1.5m/分で連続製造した。

【0047】

【表2】

表 2

	化学組成 (質量%)、残部はFeおよび不純物				
	C	Si	Mn	P	S
丸ビレット	0.06~0.11	0.25~0.35	0.45~0.60	<0.049	<0.015

【0048】その結果、本発明例1～3のモールドバウダを用いた場合は、いずれの鋼片においても表面に縦割れあるいはディプレッションは発生せず、表面品質は良好であった。一方、比較例1～3および4のモールドバウダを用いた場合は、いずれも縦割れが発生した。

【0049】また、本発明例2および比較例6のモールド

バウダを使用して、表3に示す化学組成の鋼を対象に、縦2000mm、厚さ230mmのスラブを連続製造1.3m/分で連続製造した。

【0050】

【表3】

表 3

	化学組成 (質量%)、残部はFeおよび不純物				
	C	Si	Mn	P	S
スラブ	0.06~0.11	0.25~0.35	0.45~0.60	<0.049	<0.015

【0051】その結果、本発明例2のモールドバウダを用いた場合は、鋼片の表面に縦割れやディプレッションは発生せず、良好であったが、比較例6のモールドバウダを用いた場合は、縦割れが発生した。

【0052】

【発明の効果】本発明の連続製造用モールドバウダを用いたモールドバウダの組成率と含有率を高くすること、溶融スラグの粘度を適正に調整しながら繰返すことによって縦割れやディプレッションのない表面品質の優れた良好な鋼片を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 川本 正幸
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番32号
住友金属工業株式会社内

(72)発明者 林 浩史
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番32号
住友金属工業株式会社内
ドクター(参考) 特061 第14